

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
M
58

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en
FRUITTEELT onder GLAS te NAALDWIJK

Het bepalen van het zuurstofgehalte in water
met behulp van een zuurstofmeter

H.M.C. Meijer - de Koning
P.A. van Dijk

Naaldwijk, januari 1978

Intern verslag no 31.

11
2
M
50

H. Meijer

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Het bepalen van het zuurstofgehalte in water
met behulp van een zuurstofmeter

H.M.C. Meijer - de Koning
P.A. van Dijk

Naaldwijk, januari 1978

Intern verslag no 31.

2220163

INHOUD

PAGINA

Inleiding.....1.

Apparatuur.....1.

Principe.....1.

IJken.....2.

Storingen bij de O_2 bepaling.....4.

Responsietijd.....5.

Conclusie.....5.

Literatuur.....6.

Werkvoorschrift (bijlage I).....7.

Operating procedures (bijlage II).....8.

INLEIDING

Voor het gebruik op het Proefstation is een zuurstofmeter aangeschaft. Men is hiertoe overgegaan om het zuurstofgehalte van voedingsoplossingen en waterculturen te kunnen controleren.

De controle is nodig om na te gaan of het zuurstofgehalte niet te ver beneden het bij die temperatuur geldende verzadigingsgehalte van zuurstof in water komt.

Dit kan namelijk schadelijk zijn voor de wortelontwikkeling van de plant. Omdat er behoefte bestond aan een regelmatige controle van dit apparaat is gevraagd of het research laboratorium dit op zich wilde nemen. Dit rapport bevat in het kort het principe, het ijken, de storingen en de responsietijd van het apparaat.

Als bijlagen zijn een werkvoorschrift (bijlage I) en een onderhoudsvoorschrift (bijlage II) toegevoegd.

APPARATUUR

Apparaat : Y.S.J., model 57 serial 2889.

afkomstig van: Yellow Springs Instrument Co., Inc.

adres : P.O. Box 279, Yellow Springs Ohio 45387 U.S.A.

Het gehalte aan opgeloste zuurstof wordt uitgedrukt in p.p.m. op schalen die van 0 tot 5, 0 tot 10 en 0 tot 20 ppm O_2 lopen.

De temperatuur wordt aangegeven op een schaal die van $0^{\circ}C$ tot $+45^{\circ}C$ loopt.

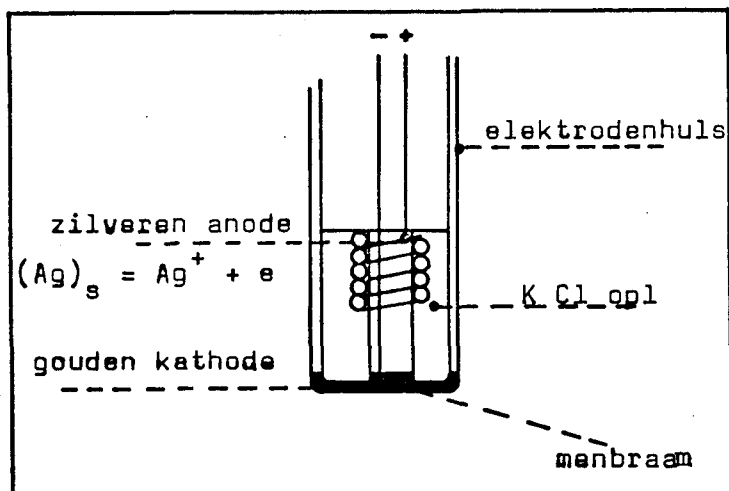
PRINCIPE

Een membraan geplaatst over de anode en de kathode isoleert deze van de omgeving, maar laat zuurstof en nog enkele andere storende gassen, te weten H_2S , SO_2 , halogenen, neon en CO door.

Over het gevoelige gedeelte van de elektrode wordt een polariserende spanning aangebracht. De zuurstof, die via het membraan wordt doorgelaten, wordt bij de kathode gereduceerd en dit veroorzaakt een stroom. De reactie aan de kathode verloopt volgens:



Het membraan laat zuurstof door afhankelijk van de gasdruk aan het membraan.



Daar zuurstof aan de kathode snel gereduceerd wordt kunnen we er zeker van zijn dat er geen zuurstofdruk is aan de binnenzijde van het membraan. De verplaatsing veroorzaakt door diffusie van zuurstof door het membraan is dus een maat voor de zuurstofdruk aan de buitenkant van het membraan. Als de zuurstofdruk toeneemt wordt de diffusie van zuurstof door het membraan en de stroom door het gevoelige gedeelte groter. Een lagere druk veroorzaakt minder stroom en men meet dus een lager zuurstofgehalte.

IJKEN

Het apparaat kan op drie manieren worden geijkt.

1. Winkler titratie
2. Met verzadigd water
3. Met lucht.

Volgens de literatuur behorende bij de zuurstofmeter is het ijken met lucht vrij eenvoudig en betrouwbaar. Daar dit in de praktijk niet zo eenvoudig bleek te zijn hebben wij de "Winkler titratie" aangehouden als ijkmethode.

Instellen van het apparaat

Neem een hoeveelheid normaal leidingwater en verdeel het zorgvuldig in vier monsters. Bepaal het zuurstofgehalte in drie monsters, gebruik makend van de Winkler methode; zie: NEN 3235, 5.2.

Plaats de meetcel in het 4e monster. De knop "salinity" wordt nu ingesteld overeenkomstig het Cl-gehalte van het monster. Zoek nu de juiste schaal op om het monster te meten en stel met de knop "calibration control" de meteruitslag bij tot het gemiddelde van het zuurstofgehalte dat gevonden is met de Winkler titratie. Laat de meetcel minstens twee minuten tot evenwicht komen, alvorens het apparaat in te stellen en meet daarna nog minstens twee minuten om er zeker van te zijn dat het apparaat juist ingesteld is.

Wij hebben de eerste keren de Winkler titratie in viervoud uitgevoerd en met behulp van het gemiddeld O_2 gehalte dat dan werd gevonden stelden we het apparaat in. Het instellen duurde ± 15 minuten. Hierna werden nieuwe monsters genomen en de Winkler titratie werd opnieuw uitgevoerd. Met het gemiddelde O_2 gehalte dat nu gevonden werd controleerden we of de O_2 meter juist was ingesteld. Als ijkmonster werd leidingwater gebruikt. De O_2 meter is dus telkens geijkt ten opzichte van leidingwater. Het is van groot belang dat het instellen van de O_2 meter gebeurt bij dezelfde temperatuur waarbij de Winkler titratie wordt uitgevoerd, anders moet een correctie uitgevoerd worden. Dit kan met behulp van de tabel die zich bevindt bij het voorschrift van de NEN. Bij de Winkler titratie heeft men nogal snel last van luchtbellens in de monsters. Om een beeld te krijgen van de betrouwbaarheid van de Winkler titratie is het gemiddelde en de standaardafwijking berekend per vier gelijktijdig genomen monsters, die ook dezelfde temperatuur hadden. De gegevens hiervan zijn verwerkt in tabel I.

tabel I Het bepalen van de standaardafwijking van de Winkler titratie

gew. kolf in gr.	temp. in $^{\circ}C$	titratie in ml	ppm O_2
340,8	21,0	14,22	6,75
348,5	21,0	15,31	7,11
347,6	21,0	14,91	6,94
347,5	21,0	17,28	8,05
221,5	18,5	10,31	7,58
222,4	18,5	10,59	7,76
220,4	18,5	11,32	8,37
224,5	18,5	11,16	8,14
340,8	15,9	17,01	8,08
348,5	15,9	18,05	8,38
347,6	15,9	17,11	7,97
347,5	15,9	16,41	7,64
221,5	15,9	10,31	7,58
222,4	15,9	10,72	7,85
220,4	15,9	10,66	7,88
224,5	15,9	10,58	7,68
221,5	21,1	11,90	8,75
222,4	21,1	9,59	7,02
220,4	21,1	9,59	7,09
224,5	21,1	10,38	7,53

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 7,21 \text{ ppm } O_2 \\ s &= 0,57 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 7,96 \text{ ppm } O_2 \\ s &= 0,36 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 8,02 \text{ ppm } O_2 \\ s &= 0,31 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 7,75 \text{ ppm } O_2 \\ s &= 0,14 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 8,16 \text{ ppm } O_2 \\ s &= 0,35 \end{aligned}$$

$$s^- = 0,44 \text{ ppm}$$

vervolg tabel 1

gew. kolf in gr.	temp. in °C	titratie in ml	ppm O ₂
221,5	17,0	11,26	8,28
222,4	17,0	10,68	7,82
220,4	17,0	10,76	7,96
224,5	17,0	11,85	8,60
221,5	19,0	11,64	8,56
222,4	19,0	12,52	9,17
220,4	19,0	13,16	9,73
224,5	19,0	13,25	9,61

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 8,16 \text{ ppm O}_2 \\ S &= 0,35 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 9,27 \text{ ppm O}_2 \\ S &= 0,52 \end{aligned}$$

Uit de tabel blijkt dat er geen uitschieters voorkomen. Van vier gelijktijdig genomen monsters valt er geen buiten de 3S grens. Volgens de tabel is \bar{S} gemiddeld 0,44 ppm O₂ en volgens de literatuur (N.E.N.) 0,5 ppm O₂.

Dit komt goed overeen.

Aan de hand van deze gegevens mogen we concluderen dat de Winkler titratie betrouwbaar genoeg werd uitgevoerd en bruikbaar blijkt.

STORINGEN BIJ DE O₂ BEPALING

Bij metingen met de O₂ meter kunnen H₂S, SO₂, halogenen, neon en CO storen. Als het vermoeden bestaat dat er verkeerde waarnemingen gedaan worden als gevolg van storingen, moeten we de oorzaak nagaan. Van de storingen is die door het chloride-ion de meest voorkomende bij O₂ metingen in water.

De invloed van Cl⁻ op de oplosbaarheid van zuurstof in water is in een tabel vastgelegd. Deze tabel staat vermeld in het voorschrift van de N.E.N.

In tabel II die nu volgt zijn afwijkingen als gevolg van de aanwezigheid van Cl⁻ overgenomen die gelden voor een temperatuurtraject vanaf 10°C tot 26°C.

Oplosbaarheid van zuurstof in water in evenwicht met lucht bij een barometerstand van 760 mm Hg.

temp. in °C	gehalte aan mg Cl^-/L					verschil per 100 mg Cl^-
	0	5.000	10.000	15.000	20.000	
	Verzadigingswaarde in ppm O_2					
11	11,1	10,5	9,9	9,4	8,8	0,011
12	10,8	10,3	9,7	9,2	8,6	0,011
13	10,6	10,1	9,5	9,0	8,5	0,011
14	10,4	9,9	9,3	8,8	8,3	0,010
15	10,2	9,7	9,1	8,6	8,1	0,010
16	10,0	9,5	9,0	8,5	8,0	0,010
17	9,7	9,3	8,8	8,3	7,8	0,010
18	9,5	9,1	8,6	8,2	7,7	0,010
19	9,4	8,9	8,5	8,0	7,6	0,009
20	9,2	8,7	8,3	7,9	7,4	0,009
21	9,0	8,6	8,1	7,7	7,3	0,009
22	8,8	8,4	8,0	7,6	7,1	0,008
23	8,7	8,3	7,9	7,4	7,0	0,008
24	8,5	8,1	7,7	7,3	6,9	0,008
25	8,4	8,0	7,6	7,2	6,7	0,008

RESPONSIETIJD

Na het meten van ongeveer 300 monsters is gebleken dat als de apparatuur normaal functioneerde, de responsietijd bij monsters met een laag zuurstofgehalte ± 5 minuten was en naarmate het zuurstofgehalte hoger lag werd de responsietijd korter. De responsietijd was $\pm 1,5$ minuut als er tijdens de meting intensief geroerd werd. Voor het instellen van het apparaat moet een wachttijd van minimaal 15 minuten in acht worden genomen.

CONCLUSIE

De zuurstofmeter voor metingen in water en voedingsoplossingen, aangeschaft door het Proefstation, werd getest. Het ijken van het apparaat is gebeurd door het O_2 gehalte in leidingwater te bepalen volgens de Winkler titratie en het apparaat met de zo verkregen gegevens in te stellen.

De nauwkeurigheid van de Winkler titratie is $\pm 0,5$ ppm O_2 .

De responsietijd van metingen met de O_2 meter is $\pm 1,5$ minuut als tijdens de meting intensief wordt geroerd.

Het apparaat is erg praktisch en goed te vervoeren, zodat het goed bruikbaar is voor zuurstofmetingen in de praktijk.

Het regelmatig gebruiken van het apparaat is een waarborg voor het goed blijven functioneren van de elektrode.

LITERATUUR

Nederlandse Norm.

Onderzoekingsmethoden voor afvalwater.

Nederlands normalisatie instituut, N.E.N. 3235, 1e druk november 1969.

Instruction manual, Y.S.J. model 57, dissolved oxygen meter.

Scientific Division, Yellow Springs Instrument Co.

Yellow Springs Ohio, augustus 1975, 18 p.p.

Research laboratorium
L. Meijer - de Koning
oktober 1977.

Ijken met leidingwater voor de metingen

1. Schakel het instrument op "off" en stel de meteruitslag bij tot het nulpunt.
2. Schakel het instrument op "red line" en stel de meteruitslag hierop in.
3. De plug van de meetcel wordt bevestigd en nu wacht men vijftien minuten, zodat de cel een evenwicht bereikt heeft. Als de plug van de meetcel al bevestigd was is er minder tijd nodig \pm vijf minuten.
4. Schakel het instrument op "zero" en stel de meteruitslag hierop in.
5. Stel de knop "salinity" in op fresh.
6. Schakel het instrument op "temp" en lees de temperatuur af.
7. Schakel het instrument naar de juiste schaal voor de meting 0-5; 0-10; 0-20 ppm.

Het zuurstofgehalte van leidingwater wat dan afgelezen wordt, behoort overeen te komen met het voor die temperatuur aangegeven zuurstofgehalte. De tabel, die men hiervoor nodig heeft bevindt zich aan de achterzijde van het instrument.

Meten van watermonsters

1. Stel de knop "salinity" in als het zoutgehalte van het te meten monster bekend is. Als het niet bekend is wordt de knop bij normale watermonsters op fresh ingesteld. Anders wordt eerst de EC gemeten. Het zoutgehalte is dan ongeveer $0,7 \times \text{EC}$.
2. Plaats de meetcel in het monster.
3. Als er bij de meting evenwicht ontstaan is wordt naar de juiste schaal overgeschakeld en lezen we de hoeveelheid opgeloste zuurstof, D.O., in het monster af.
4. Het is aan te bevelen het instrument tussen de verschillende metingen aan te laten staan.

Algemene richtlijnen

1. Vervang de batterijen van het instrument als je niet meer in staat bent de "red line" in te stellen op het instrument.
2. Membranen blijven ongeveer een maand goed, afhankelijk van het gebruik. Bewaren van de meetcel in een vochtige omgeving is het beste.
3. Meet dagelijks.

OPERATING PROCEDURES

I. Preparing the Probe

All YSI 5700 Series Probes have similar sensors and should be cared for in the same manner. They are precision devices relying on good treatment if high accuracy measurements are to be made. Prepare the probes as follows. (See Figure 7)

ALL PROBES ARE SHIPPED DRY — YOU MUST FOLLOW THESE INSTRUCTIONS

1. Prepare the electrolyte by dissolving the KCl crystals in the dropper bottle with distilled water. Fill the bottle to the top.
2. Unscrew the sensor guard from the probe (YSI 5739 only) and then remove the "O" ring and membrane. Thoroughly rinse the sensor with KCl solution.
3. Fill the probe with electrolyte as follows:

A. Grasp the probe in your left hand. When preparing the YSI 5739 probe the pressure compensating vent should be to the right. Successively fill the sensor body with electrolyte while pumping the diaphragm with the eraser end of a pencil or similar soft, blunt tool. Continue filling and pumping until no more air bubbles appear. (With practice you can hold the probe and pump with one hand while filling with the other.) When preparing the YSI 5720 and 5750 probes, simply fill the sensor body until no more air bubbles appear.

B. Secure a membrane under your left thumb. Add more electrolyte to the probe until a large meniscus completely covers the gold cathode.

NOTE: Handle membrane material with care, keeping it clean and dust free, touching it only at the ends.

C. With the thumb and forefinger of your other hand, grasp the free end of the membrane.

D. Using a continuous motion *stretch* the membrane *UP, OVER*, and *DOWN* the other side of the sensor. Stretching forms the membrane to the contour of the probe.

E. Secure the end of the membrane under the forefinger of the hand holding the probe.

F. Roll the "O" ring over the end of the probe. There should be no wrinkles in the membrane or trapped air bubbles. Some wrinkles may be removed by lightly tugging on the edges of the membrane beyond the "O" ring.

G. Trim off excess membrane with scissors or sharp knife. Check that the stainless steel temperature sensor is not covered by excess membrane.

4. Shake off excess KCl and reinstall the sensor guard.
5. A bottomless plastic bottle is provided with the YSI 5739 probe for convenient storage. Place a small piece of moist towel or sponge in the bottle and insert the probe into the open end. This keeps the electrolyte from drying out. The YSI 5720 and 5750 probes can be stored in a B.O.D. bottle containing about 1" of water.

6. Membranes will last indefinitely, depending on usage. Average replacement is 2-4 weeks. However, should the electrolyte be allowed to evaporate and an excessive amount of bubbles form under the membrane, or the membrane become damaged, thoroughly flush the reservoir with KCl and install a new membrane.
7. Also replace the membrane if erratic readings are observed or calibration is not stable.
8. "Home brew" electrolyte can be prepared by making a saturated solution of reagent grade KCl and distilled water, and then diluting the solution to half strength with distilled water. Adding two drops of Kodak Photo Flo per 100 ml of solution assures good wetting of the sensor, but is not absolutely essential.
9. The gold cathode should always be bright and untarnished. To clean, wipe with a clean lint-free cloth or hard paper. NEVER USE ANY FORM OF ABRASIVE OR CHEMICAL. Rinse the sensor several times with KCl, refill, and install a new membrane.
10. Some gases contaminate the sensor, evidenced by discoloration of the gold. If the tarnish cannot be removed by vigorous wiping with a soft cloth, lab wipe, or hard paper, return the probe to the factory for service.
11. H_2S , SO_2 , Halogens, Neon, and CO are interfering gases. If you suspect erroneous readings, it may be necessary to determine if these are the cause.
12. If the probe has been operated for extended periods with a loose or wrinkled membrane the gold cathode may become plated with silver. In this event return the probe to the factory for refinishing.

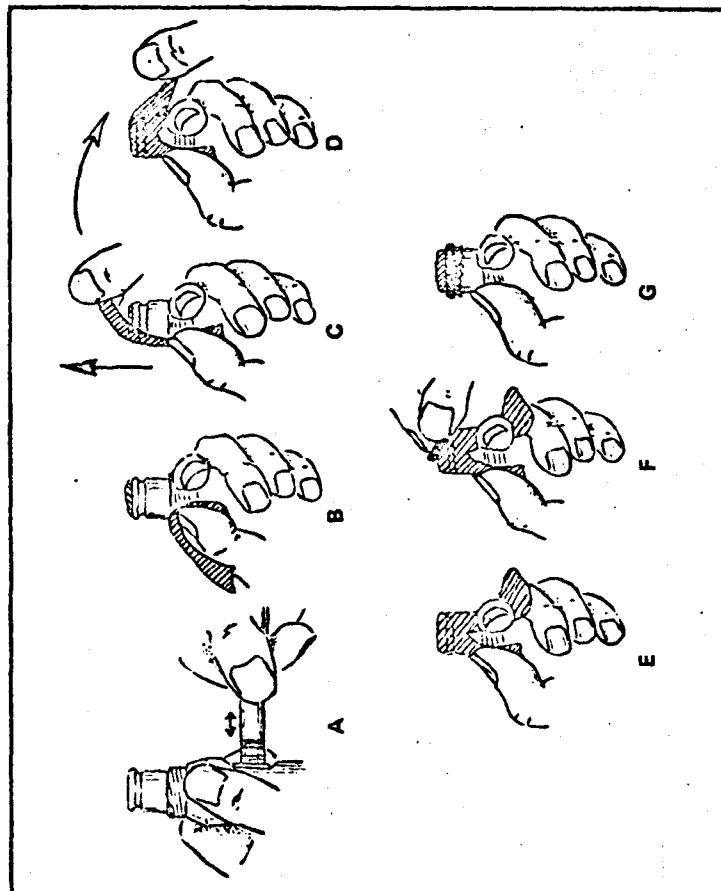


FIGURE 7